



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10132829 A**(43) Date of publication of application: **22.05.98**

(51) Int. Cl

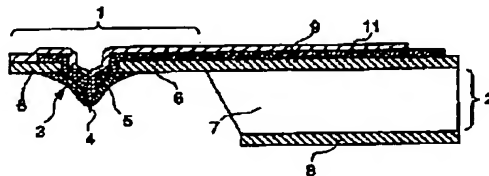
**G01N 37/00**  
**G01B 21/30**
(21) Application number: **08286278**(22) Date of filing: **29.10.96**(71) Applicant: **NIKON CORP**
(72) Inventor: **NAKAGIRI NOBUYUKI**  
**YAMAMOTO TAKUMA**  
**SUGIMURA HIROYUKI**
**(54) MEASURING METHOD BY USE OF SCANNING**  
**TYPE PROBE MICROSCOPE**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a measuring method which is a method of measuring a sample surface in a solution using a scanning type probe microscope having STM(scanning type tunnel microscope) and AFM(atomic force microscope) functions, and is capable of measuring sample surfaces with high sensitivity exciting a cantilever.

**SOLUTION:** A scanning type probe microscope to be used for this measuring method is provided with a cantilever having a conductive probe 3, and performs a search scanning a sample surface put in a solution with this probe 3. This cantilever is covered with an insulator excluding at the probe tip part 4 and electrode sections. Controlling either a current flowing between the probe and the sample or the amplitude to be in a specified condition, along with exciting this cantilever by a resonance frequency, the other is monitored.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-132829

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 1 N 37/00

G 0 1 N 37/00

B

F

G 0 1 B 21/30

G 0 1 B 21/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-286278

(22) 出願日

平成8年(1996)10月29日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 中桐 伸行

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72) 発明者 山本 琢磨

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72) 発明者 杉村 博之

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

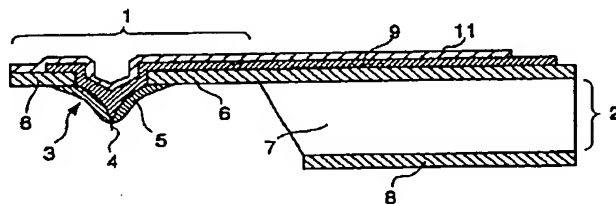
式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 走査型プローブ顕微鏡を用いた測定方法

(57) 【要約】

【課題】 STM及びAFM機能を有する走査型プローブ顕微鏡を用いて液中の試料表面を測定する方法であって、カンチレバーを励振しながら高い感度で試料表面を測定することのできる測定方法を提供する。

【解決手段】 本発明の測定方法に用いる走査型プローブ顕微鏡は、導電性の探針3を有するカンチレバーを備え、この探針3で液中に置かれた試料表面を走査しながら探触する。このカンチレバーは、探針先端部4及び電極部を除いて絶縁体に覆われている。このカンチレバーを共振周波数で励振するとともに、探針-試料間に流れる電流又は振幅のいずれか一方を所定の状態となるようにコントロールしながら、他の一方をモニターする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 走査型トンネル顕微鏡 (STM) 機能及び原子間力顕微鏡 (AFM) 機能を有する走査型プローブ顕微鏡を用いて、液中に置いた試料表面を測定する方法であって、該走査型プローブ顕微鏡は、試料表面を接触する導電性探針、及び、この探針と電気的に接続された電極を有するカンチレバーであって、該探針先端部及び電極部を除いて絶縁体に覆われているカンチレバーを有し、

上記カンチレバーを共振周波数で励振するとともに、探針－試料間に流れる電流又は振幅のいずれか一方を所定の状態となるようにコントロールしながら、他の一方をモニターすることを特徴とする走査型プローブ顕微鏡を用いた測定方法。

【請求項 2】 上記探針－試料間に流れる電流のピーク値が所定の値になるように上記探針－試料間の距離を調整しながら、励振された振幅をモニターすることを特徴とする請求項 1 記載の走査型プローブ顕微鏡を用いた測定方法。

【請求項 3】 上記振幅が一定になるように探針－試料間の距離をコントロールしながら、上記探針－試料間に流れる電流のピーク電流をモニターすることを特徴とする請求項 1 記載の走査型プローブ顕微鏡を用いた測定方法。

【請求項 4】 請求項 3 の方法において、カンチレバーの 1 回の振動に対して、上記探針－試料間に流れる電流の最大値と最小値をモニターすることを特徴とする走査型プローブ顕微鏡を用いた測定方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、STM 機能及び AFM 機能を有する走査型プローブ顕微鏡を用いて、液中に置いた試料表面を測定する方法に関する。特に、探針を有するカンチレバーを励振しながら高い感度で試料表面を測定できる走査型プローブ顕微鏡を用いた測定方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、走査型プローブ顕微鏡を利用することにより、原子、分子オーダーの分解能で、物質表面の形状、あるいは物理化学的性質に起因したイメージを得ることが可能となった。そのようなイメージを得る走査型プローブ顕微鏡の代表的なものとしては、被検物の表面の凹凸像を得る走査型トンネル顕微鏡 (STM) 及び原子間力顕微鏡 (AFM) や、電解質溶液中の被検物表面での化学反応の結果生じた生成物を、探針によって電気化学的に検出することによって、被検物表面の化学的な性質の分布を得る、走査型電気化学顕微鏡 (SECM) が提供されている。

【0003】液中で STM 測定を行う場合、探針先端と試料の間にトンネル電流が流れるのみならず、探針表面

でできる電気化学反応によるファラデー電流が流れ、場合によってはトンネル電流よりも電流値が大きく STM 計測の妨げになる。このため、走査型トンネル顕微鏡を液中で使用するために、金属短針を絶縁体でコートし、先端のみを露出させて使用してきた。これにより水の中での生物試料の観察や、溶液中での電気化学の研究がなされてきた。しかし、試料によっては導電性が乏しく原子間力顕微鏡による観察がふさわしい場合もある。この場合は、カンチレバーの変位測定を光テコ法で行う場合、不安定な液面でのレーザー光の散乱が問題であった。しかし、ガラス板を使用して、液体と空気が直接接することのないようにすることで、解決され、現在では液中での AFM 観察は広く行われている。

【0004】液中で AFM により形状を観察したり、STM で電気的特性を調べることが望ましい試料が数多くある。しかしながら、これまでの AFM 用カンチレバーでは伝導性がなく、また、伝導性を持たせるためには全面を金属でコートして使用していた。このコートしたカンチレバーを用いて、AFM と STM を同時に、あるいは交互に、一つのレバーで STM と AFM 計測を大気中や真空中で行ってきた。しかしながら、このレバーは全面が金属コートされているため、液中での AFM/STM 計測には使用できなかった。この問題を克服したカンチレバーの開発が望まれていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述の要請に応えるべく、本発明者らは先に特願平 7-228253 号において、新たな AFM 用カンチレバーについての提案を行った。しかしながら、この AFM 用カンチレバーを用いた場合においても、より感度の高い新たな試料表面測定の方法の開発要請は依然として存在していた。

【0006】本発明は、STM 機能及び AFM 機能を有する走査型プローブ顕微鏡を用いて、液中に置いた試料表面を測定する方法であって、探針を有するカンチレバーを励振しながら高い感度で試料表面を測定することのできる測定方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の走査型プローブ顕微鏡を用いた測定方法は走査型トンネル顕微鏡 (STM) 機能及び原子間力顕微鏡 (AFM) 機能を有する走査型プローブ顕微鏡を用いて、液中に置いた試料表面を測定する方法であって、該走査型プローブ顕微鏡は、試料表面を接触する導電性探針、及び、この探針と電気的に接続された電極を有するカンチレバーであって、該探針先端部及び電極部を除いて絶縁体に覆われているカンチレバーを有し、上記カンチレバーを共振周波数で励振するとともに、探針－試料間に流れる電流又は振幅のいずれか一方を所定の状態となるようにコントロールしながら、他の一方をモニターすることを特徴とする。

【0008】すなわち、本発明の測定方法に用いる走査型プローブ顕微鏡は、導電性の探針を有するカンチレバーを備え、この探針で液中に置かれた試料表面を走査しながら探触してSTM計測（探針－試料間に流れる電流計測）とAFM計測（カンチレバー変位計測）を行うことができる。このカンチレバーは、探針先端部及び電極部（探針と電気的に接続されている）を除いて絶縁体に覆われている。

【0009】カンチレバーを共振周波数で励振するのは、図1に示すように、探針－試料間の距離が極めて小さい（20nm以下）ときは、探針－試料間の距離によりカンチレバーの共振周波数が大きく変化する（近づくと下がる）という特性があり、この特性に着目し振動周波数を測定対象ファクターとすることにより、単にカンチレバーにかかる力（変位）や探針－試料間に流れる電流のみをファクターとする計測の場合よりも高感度の計測を行うことができるのである。なお、カンチレバーの励振は、ピエゾアクチュエータ等（Z軸）により行うことができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の1態様では、上記探針－試料間に流れる電流のピーク値が所定の値になるように上記探針－試料間の距離を調整しながら、励振された振幅をモニターすることを特徴とする。

【0011】すなわち、STMフィードバックをかけながらAFMを同時計測するものである。STMの一定電流モードとAFMの可変フォースモードの組み合わせで、トンネル電流がある設定値流れるように探針－試料間の距離を制御し、この時の制御信号（試料の高さ情報）でSTM像を得る。さらに振動周波数の変化を計測してAFMとする。上述のように探針－試料間の距離によりカンチレバーの振動周波数が急激に変化するので、高感度の計測ができる。

【0012】本発明の第2の態様では、上記振幅が一定になるように探針－試料間の距離をコントロールしながら、上記探針－試料間に流れる電流のピーク電流をモニターすることを特徴とする。

【0013】すなわち、探針－試料間の距離によって振動周波数が変化するので、この変化量が一定となるように探針－試料間の距離を調整するのである。つまり、AFMでフィードバックをかけながらSTMを同時計測するものである。すなわち、AFMの一定フォースモードとSTMの可変電流モードの組み合わせで、探針－試料間に一定の力が働くように探針－試料間の距離を制御し、この時の制御信号（試料の高さ情報）でAFM像を得る。さらに電流の変化を計測してAFMとする。

【0014】上記第2態様においては、カンチレバーの1回の振動に対して、上記探針－試料間に流れる電流の最大値と最小値をモニターすることもできる。電流の最大値は、探針が試料表面に最も接近した時に得られ、そ

の距離が1nm以下であればトンネル電流が主となる。最小値は探針が試料表面から最も離れた時に得られる。この電流はファラデー電流である。このようにトンネル電流とファラデー電流を同時に計測できる。

【0015】以下に、本発明を適用したカンチレバー、該カンチレバーの製造方法、及び、該カンチレバーを使用した走査型プローブ顕微鏡の実施例をそれぞれ図面を参照して説明する。

【0016】最初、本発明を適用したカンチレバーの1実施例について、図2、図3を参照して説明する。ここで、図2は、本実施例のカンチレバーの概略断面図である。また、図3は、図2に示すカンチレバーの平面図である。

【0017】本実施例のカンチレバーは、図2及び図3に示すように、薄膜状梁部1と、薄膜状梁部1を支持する支持体2と、薄膜状梁部1の先端側領域に形成された探針3とを備えている。探針3は、導電性を有する突起4と、突起4の先端部分を除いてその周囲を覆う酸化珪素膜5とから構成されている。薄膜状梁部1は、窒化珪素膜又は酸化珪素膜などの絶縁性を有する無機材料膜6で構成されている。支持体2は、無機材料膜6と、シリコンの基板7と、窒化珪素膜又は酸化珪素膜などの絶縁性を有する無機材料膜8とから構成されている。

【0018】さらに、本実施例のカンチレバーには、探針3に含まれている導電性を有する突起4と電気的に接続され、該突起4の位置する薄膜状梁部1の先端側領域から支持体2の上面側へ延びた、配線パターン9が形成されている。配線パターン9は、また、支持体2上に形成されている、外部との電気的接続を実現するため電極パターン10に接続される。なお、以下の説明では、図2における上方向を上方向として定義する。

【0019】本実施例では、薄膜状梁部1と支持体2の上面は、配線パターン9を介して突起4と電気的に接続している電極パターン10を除いて、絶縁性を有する無機材料膜11により全面を覆われている。また、薄膜状梁部1と支持体2の下面側全面は、絶縁性を有する無機材料膜6、8と珪化窒素膜5とにより覆われている。

【0020】ここで、突起4、配線パターン9、及び、電極パターン10は、単一あるいは複数の異なる種類の金属層から構成される。複数の金属層から構成する場合には、例えば、ニクロム又はクロムの層と、その上に形成された金やアルミ等の配線材料として適した金属の層とから構成する。このような構成によれば、ニクロム又はクロムの層を介すことにより、酸化珪素膜や窒化珪素膜等の無機材料膜6などに対する金やアルミニウム等の密着性が高まるので好ましい。

【0021】また、測定しようとする試料の電気化学的特性に応じて、使用する溶液に合わせて、突起4を構成する金属などの部材を選択するようにしてもよい。

【0022】また、光テコ法によりカンチレバーの撓

みを検出する走査型プローブ顕微鏡で本実施例のカンチレバーを使用する際には、その撓み検出のために照射されるレーザー光を反射するための反射層を、探針3の裏面の一部に形成する。また、その他の方法によりカンチレバーの撓みが検出される場合には、前記反射層を形成する必要はない。

【0023】本実施例のカンチレバーは、突起4の先端部分、及び、外部との電氣的接続を行う電極パターン10を除いては、絶縁性を有する膜で覆われており、従来のカンチレバーでは測定が困難な、溶液中での試料の電気化学的測定を可能とする。

【0024】次に、上述したカンチレバーの製造方法の一例について、図4を参照して説明する。図4は、図2及び図3に示すカンチレバーの製造工程の一例を示す概略断面図である。なお、図4において、図2中の各要素に対応する要素には、同一符号を付している。

【0025】本例の製造方法においては、最初、わずかに酸化膜（酸化珪素膜）で覆われた3インチ直径、厚さ250 $\mu\text{m}$ 、(100)面方位のn型シリコン基板7の両面に、低圧気相成長法によりジクロロシランとアンモニウムガスを原料として窒化珪素膜を700nm成膜する。ここで、上記酸化膜、窒化珪素膜が図2中の無機材料膜6、8に相当する。

【0026】さらに、基板7の上面の無機材料膜6をフォトリソグラフィ法及びドライエッチング法によりパターンニングすることによって、基板7の上面の無機材料膜6の所定箇所に、基板7の表面を露出させる一辺が約5～30 $\mu\text{m}$ の四角形状の開口6aを形成する。

【0027】その後、この基板を、水酸化カリウム（KOH）水溶液等のシリコン用のエッチング液に浸し、前記無機材料膜6、8をマスクとし、開口6aから露出した基板7の部分の四角錐状にエッチングして、無機材料膜6の開口6aに連続する四角錐状のトレンチ7aを形成する（図4（a））。なお、基板7として（100）面方位のものが用いられているので、エッチングは（111）面で自動的に停止し、トレンチ7aの面は54.7度のテーパ面となる。

【0028】その後、図4（a）に示す状態の基板を電気炉に入れ、酸素と水蒸気雰囲気中で900℃に加熱し、露出した基板7のトレンチ7aの部分に熱酸化により酸化珪素膜5を成長させる（図4（b））。なお、熱酸化の具体的な方法としては、ウェット酸化やドライ酸化等いずれの形式でも構わない。酸化珪素膜の成長速度は、平坦な部分では速いとともに角の部分では遅いという性質を有しているため、トレンチ7aの部分に成長した酸化珪素膜5の断面形状は、底部の厚みが他の部分に比べて極端に薄いことになる。

【0029】次に、基板7の両面の無機材料膜6、8に対して、薄膜状梁部1の所望の形状及び支持体2の所望の形状に合わせて、フォトリソグラフィ法及びドライエ

ッチング法によりパターンニングを施す（図4（b））。

【0030】その後、図4（b）に示す状態の基板の上面に、金、白金、ニクロム、クロム、ロジウム、ニッケル、アルミニウム等のような金属から構成される金属層をリフトオフ法によりパターンニングすることにより、酸化珪素膜5のトレンチ5aの部分に突起4を形成するとともに、該突起4に連続する配線パターン9及び該配線パターン9に連続する電極パターン10を形成する（図4（c））。本実施例では、密着性を高めるために、はじめに5nmのニクロムを成膜した後に、金を30nm成膜した。

【0031】さらに、スパッタリングにより酸化珪素を上面に50nm厚成膜し、無機材料膜11を形成する。この無機材料膜11は、図3に示されているように電極パターン10付近を除き、他の金属部分を上面から完全に覆っている。

【0032】その後、この基板を20～25wt%の濃度で80℃に加熱したテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（TMAH）に浸し、前記パターンニングにより露出した不要なシリコン部分のみを溶出する。

【0033】最後に、上記処理を終えたカンチレバーを、40wt%の濃度で85℃に加熱された水酸化カリウム水溶液に浸し、酸化珪素等を等方的にわずかにエッチング除去し、酸化珪素膜5の頂点部から突起4をわずかに突出させる。これにより、図2及び図3に示すカンチレバーが完成する。

【0034】次に、以上説明した図2及び図3のカンチレバーを用いた、走査型プローブ顕微鏡の1実施例について図5を用いて説明する。図5は、この走査型プローブ顕微鏡の概略構成図である。

【0035】この走査型プローブ顕微鏡は、図2及び図3に示す構造を備えたカンチレバー21と、該カンチレバー21を支持するカンチレバーホルダー22と、カンチレバー21の薄膜状梁部の撓みを検出する撓み検出部23と、該カンチレバーホルダー22及び撓み検出部23をX、Y、Z方向に移動させる移動機構24と、該移動機構24を駆動する駆動回路25と、試料30ならびに試料ホルダー31と、イオンを含む溶液を入れるための水槽32ならびにその支え33と、カンチレバー21と試料30の電気化学的電位を制御しカンチレバー21及び試料30に流れる電流を測定するためのバイポテンシオスタット（電圧印加及び電流測定装置）34と、参照電極（例えば銀塩化銀電極や飽和カロメル電極）36と、対向電極（例えば白金や炭素製）37と、該撓み検出部23ならびに該電圧印加及び電流測定装置34からのデータを取り込む機能と該駆動回路25を制御する機能を有するコンピュータ35とを有する。なお、図5において、Xは左右方向、Yは紙面に垂直な方向、Zは上下方向である。本実施例では、参照電極36及び対向電極37を同じ水槽32内に設置したが、ソルトブリッジ

で水槽 32 と接続された別の水槽内に参照電極を設置することも可能である。

【0036】本実施例においては、撓み検出部 23 には周知の光テコ方式を用いるが、カンチレバー 21 は溶液中に配置されるため、該溶液表面と接触するようにガラス窓を配置し、該ガラス窓を通して、撓み検出用のレーザー光を照射するとともに、カンチレバー 21 で反射された反射光を検出して、撓みを検出する。

【0037】バイポテンシオスタット 34 は、一定あるいは所定のプログラムに従い変化させた電圧を試料 30 と突起 4 に印加し、その時、試料 30 と突起 4 に流れる電流を検出する。

【0038】コンピュータ 35 は、さらに、例えば、予め定めた領域中の複数の測定点のそれぞれにおいて、カンチレバー 21 の撓みが一定となる移動機構 24 の Z 方向の位置の値を試料 30 の表面形状の情報として、該測定点での X Y 座標とともに、順次取り込む。さらに、各測定点においては、バイポテンシオスタット 34 により試料 30 とカンチレバー 21 との間に印加される電圧、及び、該電圧印加時に両者の間に流れる電流の測定値も、試料 30 表面の電気化学的性質の情報として、同時にコンピュータ 35 に取り込まれる。

【0039】本実施例の走査型プローブ顕微鏡によれば、試料 30 の表面における構造的特性及び電気化学的性質を同時に、高い解像度で計測することが可能となる。

【0040】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、STM 機能及び AFM 機能を有する走査型プローブ顕微鏡を用いて、液中に置いた試料表面を測定する方法において、探針を有するカンチレバーを励振しながら高い感度で試料表面を測定することのできる測定方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】AFM の探針－試料間の距離とカンチレバーの共振周波数との関係を示す模式的グラフである。

【図 2】本発明によるカンチレバーの 1 実施例の概略構造を示す断面図である。

【図 3】図 2 のカンチレバーを上方から見た平面図である。

【図 4】図 4 (a)：本発明によるカンチレバーの製造方法の 1 実施例の 1 工程処理を説明するための基板の断面図である。

図 4 (b)：本発明によるカンチレバーの製造方法の 1 実施例の他の工程処理を説明するための基板の断面図である。

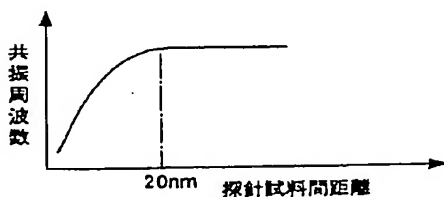
図 4 (c)：本発明によるカンチレバーの製造方法の 1 実施例の他の工程処理を説明するための基板の断面図である。

【図 5】本発明による走査型プローブ顕微鏡の 1 実施例の概略構成を示す説明図である。

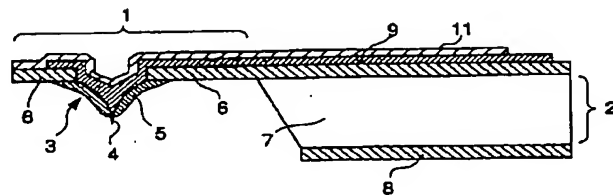
【符号の説明】

1 薄膜状梁部	2 支持体
3 探針	4 突起
5 酸化珪素膜	5 a トレンチ
6 無機材料膜	6 a 開口
7 基板	7 a トレンチ
8 無機材料膜	9 配線パターン
10 電極パターン	11 無機材料膜
21 カンチレバー	22 カンチレバーホルダー
23 撓み検出部	24 移動機構
25 駆動回路	30 試料
31 試料ホルダー	32 水槽
33 支え	34 電圧印加及び電流測定装置
35 コンピュータ	36 参照電極
37 対向電極	

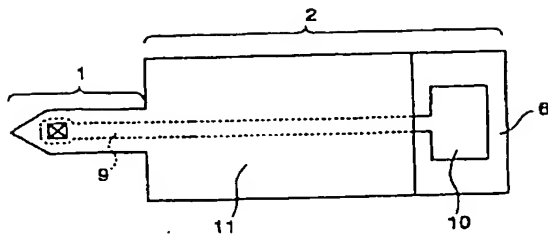
【図 1】



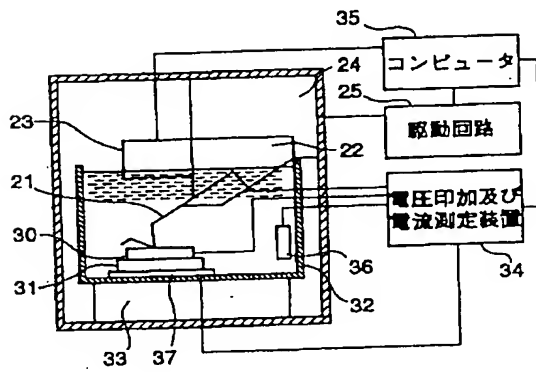
【図 2】



【図3】



【図5】



【図4】

